

Institut für Reaktorwerkstoffe
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen-e.V.

**Über die Verwendung von Borverbindungen in
gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren
I Bestimmung des thermischen Verhaltens von Bor in
Graphit mit Hilfe der Emissionsspektroskopie**

von
H. Nickel

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 477

Institut für Reaktorwerkstoffe Jül - 477 - RW

DOK.: Graphite - Boron Migration

DK.: 621.039.532.2:546.27

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

*Sonderdruck
aus der „Zeitschrift für analytische Chemie“, 225. Band, 2. Heft (1967) 324
Springer-Verlag, Berlin · Heidelberg · New York / J. F. Bergmann, München*

Über die Verwendung von Borverbindungen in gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren

**I. Bestimmung des thermischen Verhaltens von Bor in Graphit
mit Hilfe der Emissionsspektroskopie * * * ***

H. NICKEL

Institut für Reaktorwerkstoffe der Kernforschungsanlage Jülich

Eingegangen am 10. September 1966

* Herrn Prof. Dr. H. KAISER zum 60. Geburtstag gewidmet.

** Vorgetragen auf der Arbeitstagung über Emissionsspektralanalyse des DASp in München am 20./21. 10. 1966.

*** Die vorstehende Arbeit ist im Rahmen des THTR-Assoziationsvertrages zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft, der Brown Boveri/Krupp Reaktorbau GmbH und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e. V. entstanden.

Summary. In high-temperature gas-cooled reactor technology the use of graphite elements containing boron compounds as absorber materials or burnable poisons is given more and more attention. This means that the relevant properties of those compounds such as their stability in a graphite matrix at high temperature have to be known.

The present part of this work deals with the thermal behaviour of boron and boron carbide in graphite when heated in a d.c. arc between graphite electrodes. It has been shown by emission spectroscopy that in boron containing graphite electrodes the boron migrates always towards the hottest spot. The rate of this migration depends on the nature of the boron compound as well as on the degree of graphitisation and the density of the graphite matrix. On the basis of the results a possible diffusion mechanism is proposed.

A second communication will deal with the compatibility of boron containing coated particles, borides and boronated graphite with graphite.

1. Einleitung

In Kernreaktoren werden zur Steuerung und Entfernung der Überschußreaktivität fast ausschließlich Substanzen eingesetzt, die einen hohen Absorptionsquerschnitt für das Neutronenenergiespektrum des jeweiligen Reaktortyps aufweisen. Bei Leistungsreaktoren werden außerdem zum weitgehenden Ausgleich der langzeitlichen Änderung der Reaktivität durch den Brennstoffabbbrand einerseits und durch die Bildung neutronenabsorbierender Spaltprodukte andererseits sogenannte abbrennbare Gifte verwendet, die die erforderliche nukleare Lebensdauer besitzen. Zu diesen grundlegenden kernphysikalischen Eigenschaften kommen noch eine Reihe Forderungen hinzu, wie z.B. gute Strahlenbeständigkeit; genügende Temperaturstabilität; ausreichende mechanische Festigkeit, um den Beanspruchungen bei eventuellen Schnellabschaltungen des

Reaktors zu widerstehen; einfache Herstellungsverfahren mit niedrigen Material- und Fabrikationskosten und gute Verträglichkeit mit dem Hüllmaterial und dem Kühlmittel.

Von den in Frage kommenden Absorbermaterialien werden vor allem von Bor bzw. seinen Verbindungen eine Reihe der genannten Forderungen erfüllt. Das Bor findet dabei entweder als Borcarbid, als intermetallische Phase in borhaltigen, meist hochlegierten Cr-Ni-Stählen oder als B_4C -Dispersion in einem Matrix-Metall Verwendung. Auch der Einsatz einiger Boride, wie z.B. der Diboride der Elemente der 4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems sowie einiger Seltener Erden wird diskutiert. Das Bor liegt dabei fast ausschließlich im natürlichen Isotopengemisch (18,8% ^{10}B) vor, nur bei Matricelementen wird vereinzelt das ^{10}B in angereicherter Form benutzt. Bei der Herstellung von Kontrollelementen aus Borcarbid wird bisher stets das pulverförmige oder gepreßte Material mit Stahl- bzw. Metallhüllen umgeben, die als Diffusionsbarriere eine Kupferschicht enthalten. Dadurch wird einerseits die mechanische Stabilität gewährleistet und zum anderen verhindert, daß die bei der Neutronenvernichtung durch das ^{10}B -Isotop nach der (n,α) -Reaktion gebildeten hochenergetischen Heliumatome (1,47 MeV) und 7Li -Atome (0,84 MeV) in den Kühlkreislauf gelangen.

$$^{10}B (n,\alpha) ^7Li (Qm = 2,57 \text{ MeV}, \sigma_n = 4040 \text{ b})$$

Borcarbid kristallisiert in einer hexagonal-rhomboedrischen Struktur, die ein starkes anisotropes Bestrahlungsverhalten zeigt [31]. So dehnt sich z.B. das Gitter in Richtung der a -Achse aus und kontrahiert in Richtung der c -Achse. Durch diesen Vorgang wird bei höheren ^{10}B -Abbränden sogar kompaktes Material pulverisiert und dadurch ein großer Teil des entstandenen Heliums freigesetzt [14, 33]. Während das B_4C normalerweise gegenüber Wasserdampf von 500°C stabil ist, wird es unter Bestrahlung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen durch Wasser zersetzt. Trotz dieser ungünstigen Bestrahlungseffekte wird das Borcarbid in einer Reihe von Reaktortypen [2, 14, 35] mit Erfolg verwendet, da, wie bereits betont, metallische Hüllmaterialien ausreichenden Schutz bieten.

Die in diesem Zusammenhang interessierende Frage ist, ob Borcarbid oder andere Borverbindungen als Absorbermaterialien bzw. als abbrennbare Gifte in den heliumgekühlten Hochtemperaturreaktoren, wie dem AVR-Kugelhaufen-, Dragon-, Peach-Bottom- und THTR-Reaktor geeignet sind. Bei diesen Reaktoren betragen die Gastemperaturen zwischen 750 und 900°C, so daß die Brennstofftemperatur je nach den Temperaturgradienten in den Brennelementen bei Reaktorexkursionen bis auf 1350°C ansteigen kann. Als Konstruktionswerkstoff sowie als Hüllmaterial für die Brenn- und Brutstoffe kommt hierbei ausschließlich Graphit in Frage. Die Kontrollelemente und abbrennbaren Gifte für diese

heliumgekühlten Hochtemperaturreaktoren müssen deshalb ähnlich wie die Brennstoffe anstelle einer metallischen Hülle eine Graphitumhüllung tragen. Das Borcarbid erschien wegen seiner Temperaturstabilität als Absorbermaterial besonders geeignet. Es ist daran gedacht, das Borcarbid als B_4C -Graphitgemisch in Form sogenannter „coated particles“ in graphitummantelten Elementen anzuwenden. Auch der Einsatz von sogenannten „boronated graphite“, wobei es sich um einen Graphit mit gelöstem Bor im Gitter handelt, wird diskutiert.

Auf das Bestrahlungsverhalten von Borcarbid wurde bereits hingewiesen. Hierbei erhebt sich nun die Frage nach der Verträglichkeit von Borcarbid mit dem Graphit bei Arbeitstemperaturen von etwa 900–1000°C, da unbedingt verhindert werden muß, daß das Bor unter diesen Bedingungen an die Oberfläche der Graphitelemente gelangt und von hier, z.B. infolge einer möglichen Leckage des Dampferzeugers, mit dem eintretenden Wasserdampf unter Bildung leicht flüchtiger Borverbindungen reagiert und dadurch aus dem Reaktorkern verdampft. Das Ziel dieser Arbeit war es, die aufgeworfene Frage der Verträglichkeit von Borcarbid bzw. anderen Borverbindungen mit Graphit näher zu untersuchen. Im einzelnen wurden dabei folgende Wege beschritten:

1. Untersuchung des thermischen Verhaltens von Bor und Borcarbid in Graphit beim Erhitzen im Kohlelichtbogen;
2. Untersuchung der Verträglichkeit von Borverbindungen (borcarbidhaltigen coated particles, Metallboriden und boronated graphite) mit einer Graphitmatrix bei hohen Temperaturen.

Während die hier vorliegende Arbeit sich eingehend mit dem Diffusionsverhalten von Bor in Graphit befaßt, wird der Punkt 2 in einer späteren Mitteilung behandelt.

2. Versuchsbedingungen

2.1. Probenmaterial

2.1.1. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden ausschließlich spektralreine Graphite (Fa. Ringsdorf) verwendet. Der Borgehalt, eine Reihe physikalischer Daten sowie die Probenformen der eingesetzten Graphitmuster sind in der Tabelle zusammengestellt.

2.1.2. B_4C -haltige Gemische mit ppm-Borgehalten. Stammgemische aus chemisch reinem B_4C und spektralreinem Graphitpulver (einige Gewichts-Prozent Borgehalt) wurden mit weiterem borfreiem RW-A-Pulver jeweils 1:10 verdünnt. Mischzeit bei sämtlichen Gemischen 40 min von Hand.

2.2. Spektrographische Ausrüstung und Anregungsbedingungen

Spektrograph: Baird Atomic 3 m Konkavgitter-Spektrograph (Eagle-Aufstellung); 15000 Linien/Zoll; Spaltbreite: 25 μ m; Platten: Kodak B 10; Anregungsgerät: Universallichtquelle FES-280/GTT-530 (Fa. RSV); Elektroden: siehe unter 2.1.; Elektrodenabstand: 4 mm (konstant); Entladungsgas: Ar bzw. Ar/O₂ = 4:1 (1/2 l/min); Entladungsgefäß: Schutzgasküvette nach SCHÖNTAG, 30 mm hoch [27].

Tabelle (nach [24])

	RWA	RWO	RW II	RW III	RW IV
Kristallstruktur ausgeprägt in Kristall- Richtung	<i>abc</i>	<i>abc</i>	<i>ab</i>	<i>abc</i>	<i>abc</i>
Borgehalt in ppm	RWA alt 1 RWA neu < 0,01	< 0,01	~ 10	< 5	< 5
Dichte in $g \cdot cm^{-3}$	—	1,75	1,47	1,55	1,75
Spez. elektr. Widerstand in $\mu\Omega \cdot cm$	—	850	6000	800	850
Wärmeleit- fähigkeit in $cal \cdot grad^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot sec^{-1}$	—	0,32	0,06	0,35	0,35
Verwendete Probenform	Preßling: 250 mg $2 \times 2,8 \times 20$ mm (Preßgesenk nach SEIDEL) Preßdruck: $12,5 \text{ Mp} \cdot cm^{-2}$	RW 0067 (spitz, 60°) RW 0063 (abgerundet) RW 0078 (Becherform)	plan $\varnothing 6$ mm	plan $\varnothing 6$ mm	plan $\varnothing 6$ mm

2.3. Spektralanalytische Bestimmung der Borverteilung

Zur spektralanalytischen Bestimmung der Borverteilung in den anodisch geschalteten Elektroden — die hier stets als Anoden bezeichnet werden — wurden nach dem Abbrand die gepreßten bzw. stabförmigen Elektroden mit Hilfe eines Mikrotoms parallel oder senkrecht zum Brennfleck geschnitten. Aus den Schnittfraktionen wurde jeweils 1 mg in borfreie Lochelektroden überführt. Anschließend erfolgte während 60 sec Brenndauer der vollständige Abbrand im 10 A-Gleichstrombogen in Ar/O_2 bei anodischer Schaltung der Lochelektrode. Gemessen wurde die Linienintensität der Linie B I 2496,78 Å in der 2. Ordnung gegen den Untergrund.

3. Diskussion der experimentellen Ergebnisse über das thermische Verhalten von Bor und Borcarbid im Graphit beim Erhitzen im Kohlelichtbogen

Aus Untersuchungen über das thermochemische Verhalten von Borverbindungen wie B, B_2O_3 , H_3BO_3 , BN, $Na_2B_4O_7$, CaB_4O_7 in Graphitelektroden ging hervor, daß bei der Bogenerhitzung der anodisch geschalteten Elektroden, und zwar unabhängig von der entsprechenden borhaltigen Substanz und auch unabhängig vom Arbeitsgas, stets Borcarbid entstand [18, 19]. Bei gleichzeitiger Anwesenheit der Elemente der

4., 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems führen die thermochemischen Reaktionen zur Bildung der entsprechenden Boride [8, 16, 20, 26]. Bei Untersuchungen, die zur Klärung der Frage des Verdampfungsverhaltens von Bor bzw. Borcarbid unter den Kohlebogen-Bedingungen mit Hilfe radioaktiver Nuklide durchgeführt wurden, zeigten erste Ergebnisse, daß das Bor beim Erhitzen stets in die heiße Zone der Graphitelektrode, also in Richtung zum Anodenbrennfleck transportiert und hier angereichert bzw. verdampft wird [22]. Es ergab sich weiterhin, daß bei längerer Bogen-Erhitzung im Inertgas bei Anwesenheit von Bor bzw. B_4C in den Preßlingen ein stärkerer Elektrodenabbau beobachtet wurde als bei reinen Graphitanoden [20]. Wir vermuteten hierbei eine katalytische Beeinflussung des Abbrandes durch das Bor. Die Erklärung für den Mechanismus, der bei den B_4C -haltigen Preßlingen den Bortransport in die heiße Zone und die Boranreicherung in Nähe des Brennflecks bewirkt, suchten wir u. a. in einem Elektrolysevorgang. Entsprechende Versuche im Wechselstrombogen führten jedoch zur Erkenntnis, daß es sich hierbei um einen Effekt handelt, der ausschließlich auf Temperatureinflüsse zurückzuführen ist. Nachfolgend werden die Ergebnisse einiger Versuchsserien diskutiert, die zur Klärung des Bortransportphänomens beitragen sollen.

3.1. Das thermische Verhalten von Bor in B_4C -dotierten Graphitpreßlingen

In Anlehnung an eine frühere Arbeit [22] wurde die Borverteilung in B_4C -dotierten Graphitanoden (1 bzw. 2 ppm Borgehalt) nach dem Erhitzen im Lichtbogen bestimmt. Zu diesem Zweck wurden die Preßelektroden in verschiedener Lage zur Gegenelektrode in Argon angeregt und anschließend in Schnitte zerlegt. Die Schnittfraktionen wurden dann einer emissionsspektroskopischen Borbestimmung unterworfen. Die ΔY -Ergebnisse (Y_L B I 2496,78 Å — Y_U) als Funktion der Anodentiefe veranschaulichen das Temperaturverhalten des B_4C in der Graphitmatrix. Wie bereits betont, diffundiert das Bor stets in Richtung zur heißen Anodenbrennfleck-Zone, und zwar unabhängig von der geometrischen Lage, in der die Anode erhitzt wurde. In Abb. 1a und b sind die Borverteilungskurven verschiedener B_4C -dotierter Preßlinge dargestellt, bei denen der Brennfleck auf der Anoden-Stirnfläche lag und die nach Brennzeiten von 20, 60 oder 120 sec in 125 μ m-Schnittfraktionen zerlegt wurden. Während bei der Versuchsserie 1a die mittlere Bor-konzentration der Elektroden vor dem Abbrand 1 ppm betrug, war der entsprechende Gehalt bei 1b 2 ppm. Wie sich aus den Kurven in Abb. 1a und b ergibt, ist die Borverteilung in den Anoden nach dem Abbrand nicht nur eine Funktion der Bogenbrenndauer, sondern auch der jeweiligen Ausgangskonzentration. Bereits bei einer Brenndauer von nur 20 s reichert sich im vorderen Teil der Preßlinge der Borgehalt stark an und

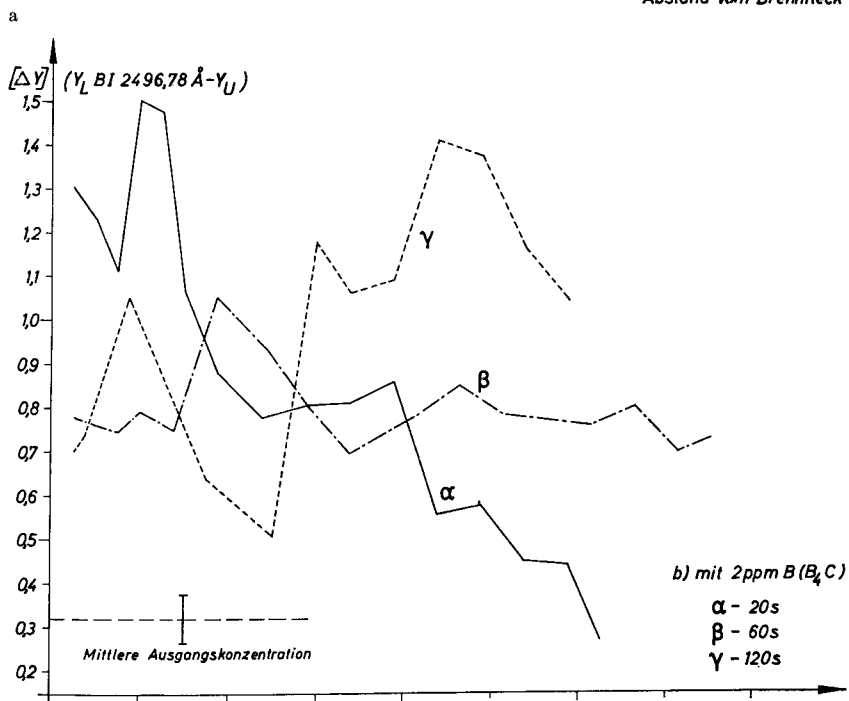
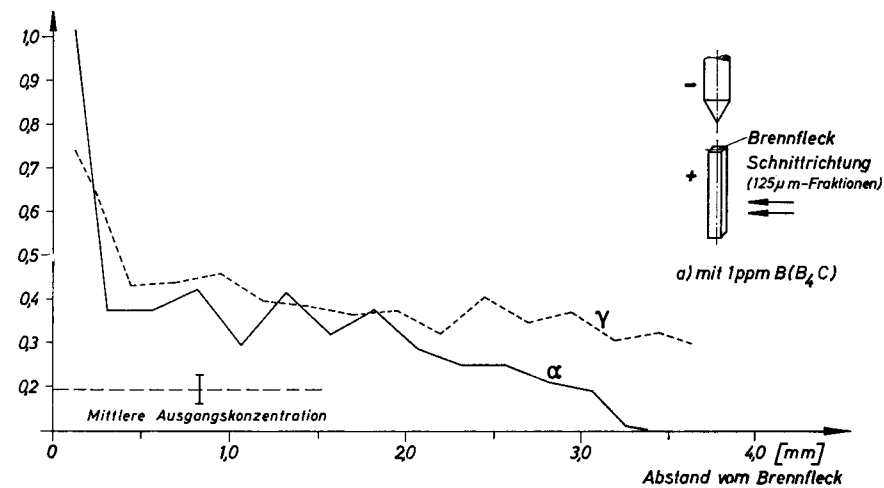


Abb. 1a und b. Borverteilung in gepreßten B_4C -dotierten Graphitanoden nach Abbrand im 10 A-Gleichstrombogen. (Schnitte parallel zum Brennfleck.) a mit 1 ppm; b mit 2 ppm $B(B_4C)$. Brenndauer: variabel ($\alpha = 20$ sec, $\beta = 60$ sec, $\gamma = 120$ sec); Arbeitsgas: Argon (0,5 l/min)

unterschreitet erst bei etwa 3 mm Anodentiefe den mittleren Ausgangsgehalt. Wie sich jedoch aus der entsprechenden Verteilung ergibt

(α -Kurven), befindet sich in Abb. 1a das angereicherte Bor im wesentlichen in unmittelbarer Nähe der Brennfläche (in der ersten Fraktion von 125 μm), dahinter erfolgt ein steiler Abfall, dem sich dann ein flacher Kurvenverlauf anschließt. Bei der vergleichbaren Kurve in Abb. 1b hingegen ist nach dem Durchlaufen eines kleinen Konzentrationsmaximums ein fast linearer Rückgang des Borgehaltes bis zum Durchlaufen der Ausgangsdotierung zu beobachten. Werden die Preßlinge 60 sec erhitzt, ergibt sich eine viel gleichmäßigere Boranreicherung im gesamten oberen Teil der Elektroden, wie der β -Kurve in Abb. 1b zu entnehmen ist. Verfolgt man gleichzeitig den zeitlichen Verdampfungsverlauf des Bors durch Aufnahme der Intensitäts-Zeitkurve einer emittierten Borlinie im Spektrographen, so wird deutlich, daß inzwischen die Temperatur der Anode ausreicht, um das in Brennflechnähe diffundierte Bor zu verdampfen. Die Anreicherung verschiebt sich nun in der mit zunehmender Brenndauer steigenden Temperatur im gesamten vorderen Anodenteil in Richtung zu den tiefer liegenden Elektroden-schichten. Dieser Vorgang wird besonders in Abb. 1b, Kurve γ deutlich.

Galten die bisherigen Untersuchungen der Messung der Borverteilung in den Anodenpreßlingen parallel zur Längsachse, so sollte der nächste Versuch Aufschluß über das Konzentrationsgefälle in dazu senkrechter Richtung — über den Querschnitt — ergeben. Zu diesem Zwecke wurde nach 20 sec Lichtbogenanregung ein 2 mm langes Kopfstück der Anode abgetrennt und senkrecht zur Brennfläche geschnitten. Das Ergebnis ist in Abb. 2 dargestellt. Danach stellt sich in Oberflächennähe eine besonders hohe Boranreicherung ein. Die nachfolgende Diskussion über die Anodentemperaturen erklärt, warum die Borverteilung über den Querschnitt nicht völlig symmetrisch ist. Da normalerweise während der Lichtbogen-erhitzung der auf der Anode tanzende Brennfleck oftmals kurzzeitig festbrennt, erhöht sich die Temperatur an diesen Stellen in erhöhtem Maße. Sie reichte im betrachteten Beispiel sogar aus, um das angereicherte Bor aus einem engen Bereich der rechten Außenzone des Preßlings zu verdampfen und eine gewisse Konzentrationsverschiebung in dieser Richtung hervorzurufen. Da, wie bereits betont, die Bordiffusion außerordentlich stark von der Temperatur abhängt, sollten auf Grund der erhaltenen Borverteilung über den Querschnitt im betrachteten Anodenteil besonders starke Temperaturgradienten herrschen. Eine Bestätigung liefert das Ergebnis der Temperaturverteilung an Anodenpreßlingen, die längs der Achse auf der Oberfläche und im Innern der Elektroden ermittelt wurden. Die Messungen erfolgten während der Bogenanregung in Argon mit Hilfe eines Mikropyrometers, und zwar an der Breitseite der quaderförmigen Elektroden von der Brennfläche ausgehend in Schritten von jeweils 0,5 mm bzw. nach 4 mm von jeweils 1 mm. Zur Ermittlung der Zentraltemperatur wurden die Elektroden von der Breitseite bis zur Mittelachse

mit einer 0,4 mm Bohrung versehen. Die in Abb. 3 enthaltenen Temperaturkurven stellen jeweils eine Mittelung aus drei Versuchsreihen dar. Die Temperatur wurde stets nach 20 sec Brennzeit abgelesen und unter Berücksichtigung der Absorption durch die Vorsatzlinsen und der Reflexionsverluste in der Quarzküvette zu T_w korrigiert. Für diese Untersuchungen wurden im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten spitzen Graphit-Gegenelektroden (unter 60° angespitzt) abgerundete Graphitstifte eingesetzt, da bei dieser Kathodenform während der Tem-

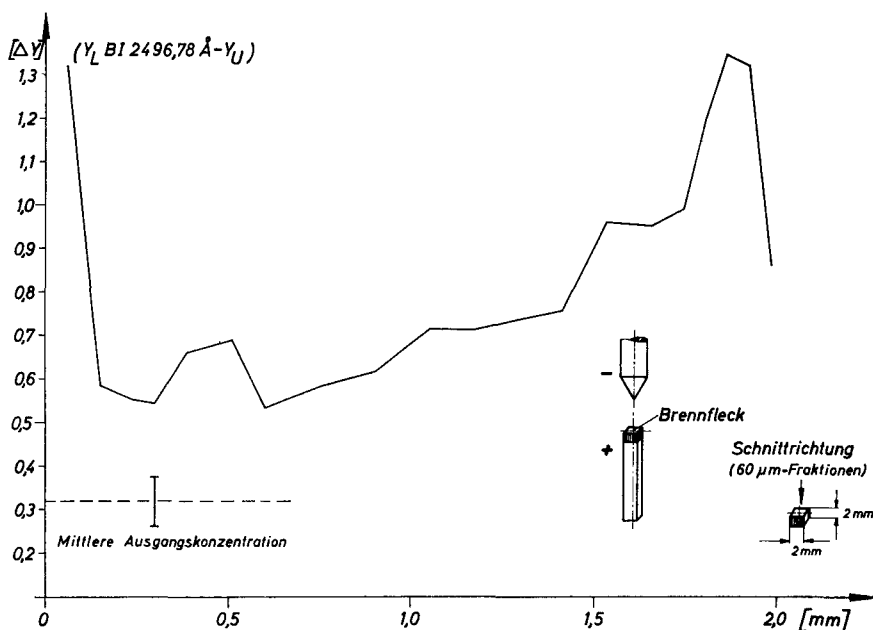


Abb. 2. Borverteilung in einer gepreßten B_4C -dotierten Graphitanode nach Abbrand im 10 A-Gleichstrombogen. (Schnitte am 2 mm langen Kopfstück senkrecht zum Brennfleck.) Brenndauer: 20 sec; Arbeitsgas: Argon (0,5 l/min)

peraturmessung die niedrigste Streubreite erzielt wurde. Auf den hier interessierenden Anodentemperaturverlauf hat diese Änderung der Gegenelektrodenform jedoch keinen Einfluß, da sich die Temperaturen nur geringfügig unterscheiden. Wie die \bar{T}_w -Daten in Abb. 3 beweisen, weicht erwartungsgemäß die Zentraltemperatur der Preßlinge von der Oberflächentemperatur ab. So liegt z. B. die Temperatur auf der Oberfläche bis zu einer Anodentiefe von etwa 1,5 mm (gesehen vom Brennfleck) wesentlich über den Temperaturen im Zentrum. Der Grund dafür ist, daß die gesamte Elektrodenkuppe vom Bogenplasma eingehüllt wird und dadurch an der Oberfläche zu einer höheren Temperatur führt. Im Bereich von 1,5–7 mm Anodentiefe verläuft hingegen die Kurve der

Oberflächentemperatur unterhalb der anderen. Bei etwa 4 mm Entfernung von der Brennfäche beträgt die maximale Temperaturdifferenz ΔT_w 80–90°C. Die niedrigeren Oberflächentemperaturen sind in diesem Anodenbereich auf Strahlungsverluste und auf die Kühlwirkung des strömenden Arbeitsgases zurückzuführen. Von einer Anodentiefe > 7 mm

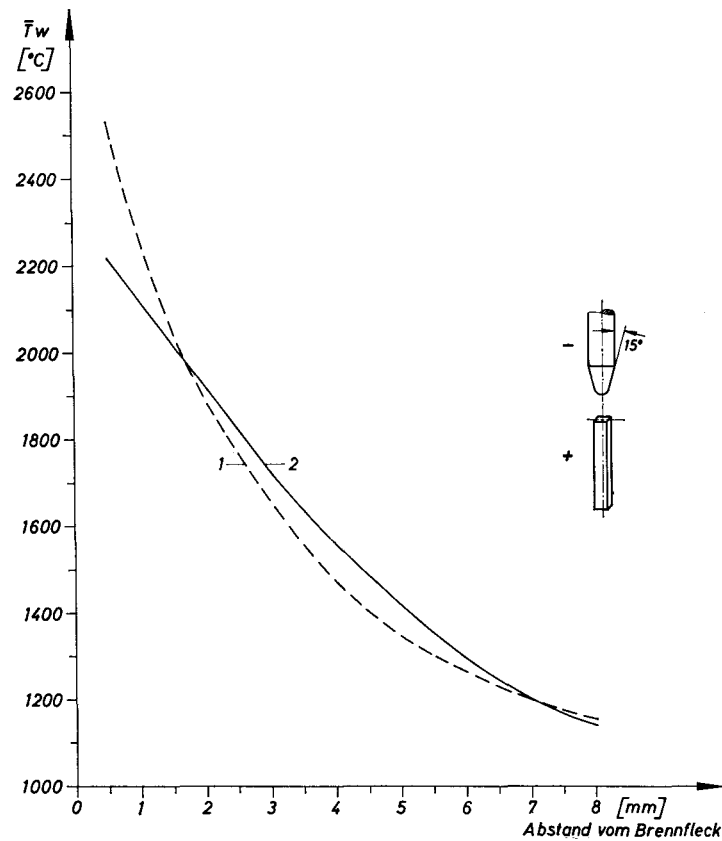


Abb. 3. Oberflächentemperatur von gepreßten Graphitanoden im Vergleich zur Innentemperatur längs der Achse. Anregung: 10 A-Gleichstrombogen in Argon (0,5 l/min). 1 Oberflächentemperatur; 2 Innentemperatur

ab ist der Verlauf beider Temperaturkurven praktisch gleich, d.h. hier übernimmt die Wärmeleitung weitgehend den Temperatenausgleich.

Abb. 4 zeigt die Borverteilungskurve eines Anodenpreßlings, der — entsprechend der schematischen Zeichnung — liegend, und zwar punktförmig in der Mitte der Längsseite angeregt wurde. Im Anschluß daran wurde der Preßling an der Peripherie des Brennfleckes zerlegt und nach beiden Seiten senkrecht zur Längsachse geschnitten (in 125 μ m-Fractionen). Das scharfe Bormaximum liegt hier ebenfalls an der Stelle, an der

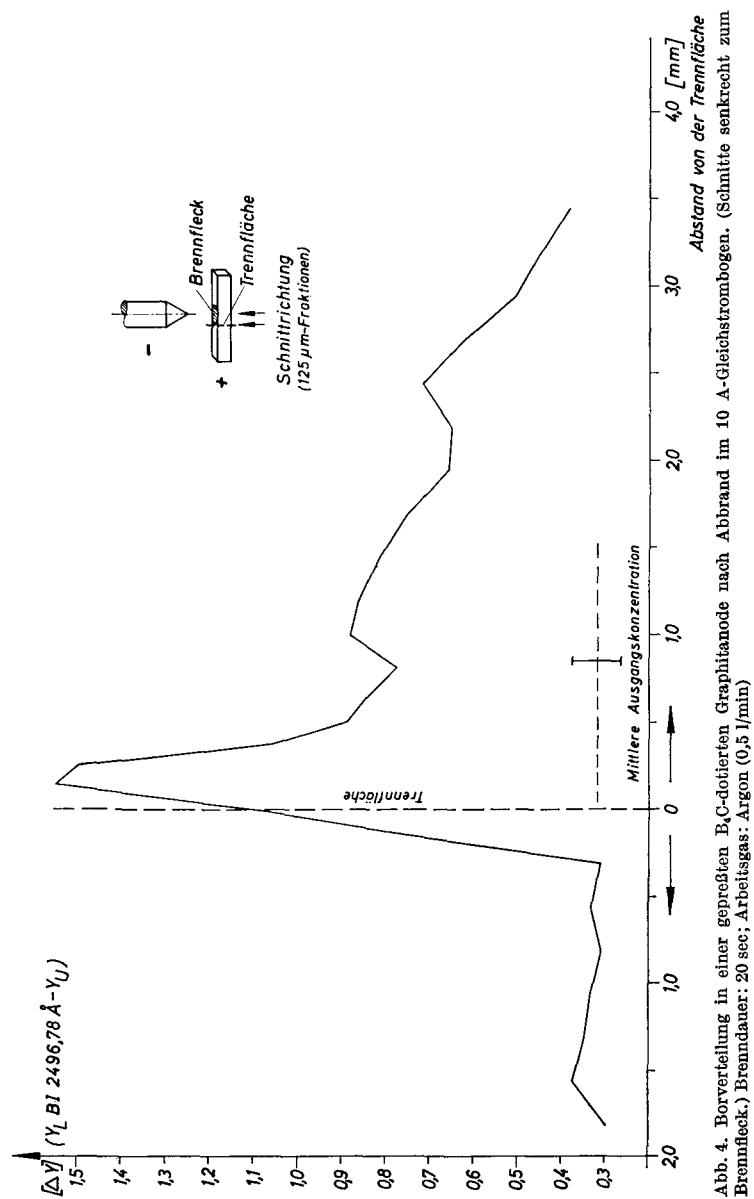


Abb. 4. Borverteilung in einer gepreßten B_4C -dotierten Graphitanode nach Abbrand im 10 A-Gleichstrombogen. (Schnitt senkrecht zum Brennfleck.) Brenndauer: 20 sec; Arbeitsgas: Argon (0.5 l/min)

der Lichtbogen gebrannt hatte. Geht man vom Zentrum des Brennfleckes aus, so sieht man, daß nach der einen Seite ein sehr viel steilerer Gradient im Borgehalt auftritt als in der entgegengesetzten Richtung. Das Ergebnis zeigt wiederum, daß sich der Brennpunkt an bevorzugten Stellen

zeitlich länger aufhält und eine statistische Verteilung der punktförmigen Entladungsübergänge auf der Elektrode bei nur 20 sec Brenndauer nicht gewährleistet ist.

3.2. Das thermische Verhalten von Bor in borhaltigen Graphitanoden

3.2.1. Graphitpreßlinge. Bei den bisherigen Versuchen wurden stets spektralreine, borfreie Graphite verwendet, die nach dem Graphitierungsvorgang mit Hilfe von Halogenen bzw. halogenhaltigen Verbindungen (Frigene) bei hohen Temperaturen nachgereinigt wurden [3—5, 23]. Bei den nachfolgenden Untersuchungen erfolgte dagegen der Einsatz von borhaltigen, spektralreinen Graphiten, die also nicht einer speziellen Nachreinigung unterworfen wurden.

In Abb. 5 sind die Borverteilungskurven einiger Preßanoden aufgezeichnet, die analog zur Versuchsserie 1 unterschiedliche Zeiten im 10 A-Gleichstrombogen in Argon geglüht wurden. Der Brennfleck war hierbei ebenfalls auf die Anoden-Stirnfläche gerichtet. Das Ergebnis in Abb. 5 macht deutlich, daß im vorliegenden Fall die Bordiffusion in Richtung zur heißen Zone noch schneller abläuft als bei der vergleichbaren Serie 1 (Abb. 1 a und b). Hier ist bereits nach 10 s Brenndauer eine hohe Boranreicherung in Brennflechnähe zu beobachten, die infolge Verdampfung nach 20 sec bereits deutlich nachläßt und nach 60 bzw. 120 sec Glühdauer völlig abgebaut ist. Die mittlere Ausgangskonzentration wird jedoch bis zur untersuchten Anodentiefe von etwa 3 mm in keinem Fall erreicht bzw. unterschritten. Das bedeutet, daß während der Erhitzungsperiode ein steter Bortransport durch einen Diffusionsmechanismus aus entfernteren Elektrodenteilen erfolgt.

Bekanntlich bildet der Graphit ein hexagonales Schichtgitter (D_{6h}^A), wobei in der Schichtebene jedes Kohlenstoffatom mit den drei nächsten Nachbarn durch σ -Bindungen (sp^2 -Hybridisierung) verbunden ist. Die vierten Valenzelektronen bilden eine lockere π -Bindung zwischen den Schichten aus und sind wegen ihrer Beweglichkeit für die gute elektrische Leitfähigkeit des Graphites verantwortlich. Die Schichten werden durch van der Waals-Kräfte relativ locker zusammengehalten. Während der C—C-Abstand in der Schichtebene bei allen Graphiten mit 1,42 Å etwa identisch ist, variiert der Schichtebenenabstand je nach dem Graphitierungsgrad von 3,354 Å im perfekten Kristall bis zu 3,44 Å im turbostratischen Gefüge. Auf Grund der Untersuchungen von SOULE u. Mitarb. [28, 29] ist bekannt, daß Bor das einzige Element ist, das anstelle von C-Atomen substitutionell in das Graphitgitter eingebaut wird, sich also nicht, wie eine Anzahl anderer Elemente und Verbindungen, im Graphit auf Zwischengitterplätzen aufhält. Verfolgen läßt sich der Einbau der Boratome in das Graphitgitter durch Messen der elektrischen Leitfähigkeit. Die auf Gitterplätzen befindlichen Boratome sind sehr wirksame

Elektronenacceptoren und rufen eine wesentlich höhere Streuung der Leitungselektronen hervor, als es Zwischengitteratome vermögen. Beachtenswert sind weiterhin die Beobachtungen von HENNIG [10–12], daß das anstelle von C-Atomen eingebaute Bor die chemischen Eigenschaften des Graphits in ähnlicher Weise verändert wie Gitterfehlstellen. Geringe Borverunreinigungen stören bereits den Ausheilvorgang in strahlengeschädigten Graphiten. Es wurde bereits darauf hingewiesen,

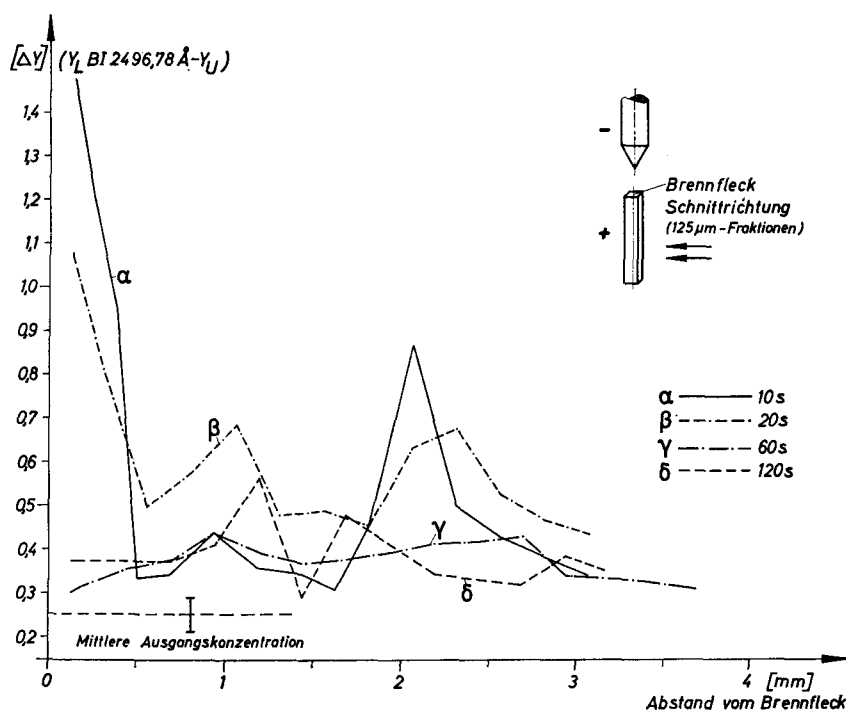


Abb. 5. Borverteilung in gepreßten borhaltigen Graphitanoden nach dem Abbrand im 10 A-Gleichstrombogen. (Schnitte parallel zum Brennfleck.) Brenndauer: variabel; Arbeitsgas: Argon (0,5 l/min)

daß beim Arbeiten im Lichtbogen bei Anwesenheit von Borverunreinigungen ein höherer Materialabbau zu beobachten ist als bei borfreien Elektrodenpaaren [20]. Zur Klärung dieses Abbaumechanismus werden zur Zeit weitere Untersuchungen durchgeführt.

Aus Messungen von SAMSONOV u. Mitarb. [17,26,36] über die Diffusion von Bor in Graphit an Bor-Graphitschichten geht hervor, daß das Bor in Graphit eine wesentlich höhere Beweglichkeit aufweist als Kohlenstoff in Bor, obwohl der Radius des Boratoms mit 0,9 Å größer ist als der des Kohlenstoffatoms mit 0,7 Å. Es wird angenommen, daß das niedrigere Ionisationspotential der Boratome (8,28 eV) im Vergleich zu dem der C-Atome (11,41 eV) ähnlich wie bei der Diffusion von Bor in Metallen für

das Eindiffundieren in das Graphitgitter mitverantwortlich ist. SAMSONOV u. Mitarb. beobachteten bei den Diffusionsversuchen in der Borschicht makroskopisch Löcher, während sich das Bor in der Graphitschicht anreicherte, wobei sich in Oberflächennähe eine 1 mm dicke Borcarbidschicht gebildet hatte. Die Autoren vermuten, daß der Diffusionsprozeß über die Bildung intermediärer Schichten von Borcarbid erfolgt, wobei nach dem Zerfall des B_4C das elementare Bor im Graphitgitter gelöst wird. Dieser Lösungsvorgang läßt sich durch die Aufweitung der interplanaren Gitterabstände röntgenographisch verfolgen. Auf Grund der Messungen von HENNIG [12] an Graphiteinkristallen ergibt sich für die Bordiffusion in Graphit eine Aktivierungsenergie von 155 kcal/Mol, und zwar unabhängig davon, ob die Diffusion parallel oder senkrecht zu den Schichten erfolgt, obwohl sich die Diffusionskonstanten bei 1800° C um den Faktor 400 unterscheiden ($D_{\parallel} > D_{\perp}$). Diese Aktivierungsenergie von 155 kcal/Mol ist ähnlich der Sublimationsenergie von Graphit (172 kcal/Mol) [15, 30] und auch ähnlich der Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion von Kohlenstoffatomen in Graphit, die mit 162 kcal/Mol angegeben wird [15]. Der Wert der Diffusionskonstanten für die Selbstdiffusion liegt jedoch um mehr als den Faktor 10^3 unter dem der Bordiffusion in der jeweiligen Schicht. Eine Diffusion von Bor in Graphit über einen Leerstellenmechanismus wird auf Grund dieser Ergebnisse von HENNIG [12] angezweifelt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von TURNBULL u. Mitarb. [32] wird dagegen die Meinung vertreten, daß die Diffusion von substituierten Boratomen im Zusammenhang mit der Übersättigung an wandernden Leerstellen erfolgt, die beim Zusammenschluß als Poren ausgeschieden werden. Unterschiede in der Verteilung solcher Poren in Graphitkristallen, die vor der Glühbehandlung bzw. danach in dünne Folien zerlegt wurden, lassen diese Autoren vermuten, daß die Diffusion des substituierten Bors im Graphit in Richtung der c -Achse erfolgt.

Es wurde eingangs darauf hingewiesen, daß bei der Lichtbogenerhitzung borhaltiger Substanzen in Graphit die Borcarbidbildung bevorzugt wird [18, 19]. Das gilt insbesondere auch für den Einsatz von elementarem Bor im Graphitpreßling. Nach der Bogenerhitzung wurde röntgenographisch bis zur untersuchten Anodentiefe von etwa 7,5 mm (von der Brennoffläche ausgehend) neben restlichem Bor im wesentlichen Borcarbid nachgewiesen. Die aus den Intensitäten der Beugungsreflexe semiquantitativ bestimmte Borcarbidverteilung ergab, daß hierbei im vorderen Teil der Elektrode nicht wie erwartet die höchste B_4C -Konzentration beobachtet wurde. Als Ursache ist eine starke Borcarbidverdampfung während der 20 sec Brenndauer denkbar, zumal hier in einigen Fällen im Ar-O₂-Gemisch gearbeitet wurde. Dadurch wird eine höhere Elektrodentemperatur erzielt als bei Verwendung von sauerstofffreiem Argon. Zum anderen

aber führten vermutlich die in der Nähe des Brennflecks herrschenden hohen Temperaturen zu einem begünstigten und schnellen Einbau des Bors in das Graphitgitter. Eine Bestätigung dieser Vermutung ergab sich aus Röntgendaten, die die bereits von SAMSONOV zitierte Gitteraufweitung in Richtung der a -Achse durch den Boreinbau aufzeigten.

Bei der Herstellung der Elektrographite kann man mit Sicherheit annehmen, daß während des langzeitigen Graphitierungsvorganges infolge der hohen Arbeitstemperaturen mögliche Borverunreinigungen im Graphitgitter gelöst werden. Vergleicht man nun die Ergebnisse in Abb. 1 und 5, so wird deutlich, daß bei der Bogenerhitzung von Preßlingen aus borhaltigem, spektralreinem Graphitpulver die Diffusion des Bors in Richtung zum heißen Anodenbrennfleck wesentlich schneller erfolgt (Abb. 5) als beim Einsatz von mit Borcarbid dotierten Proben (Abb. 1a und b). Man kann annehmen, daß die Bordiffusion also nicht über intermediär gebildete Borcarbidschichten, sondern über die im Graphitgitter eingebauten Boratome abläuft. Der beim Erhitzen der Anodenpreßlinge zeitlich erste Schritt dürfte deshalb sein, daß Boratome im Graphitgitter Leerstellen besetzen. Der weitere Bortransport erfolgt dann vermutlich über eine kombinierte Bor-Leerstellendiffusion. Wie die Untersuchungen von TURNBULL u. Mitarb. [32] an bordotierten Graphiteinkristallen ergeben haben, führt die Porenbildung durch Leerstellenanhäufung zu einer Art Kanalstruktur. Auf Grund der Geschwindigkeit, mit der der Bortransport erfolgt, wäre deshalb auch eine Bordiffusion etwa analog einer Korngrenzendiffusion entlang der Porenkanäle denkbar. Als treibende Kraft für den Bortransport in die heiße Zone könnte das Lösungsbestreben der Boratome im Graphitgitter wirken; die Bindungsenergie der B—C-Bindung liegt mit 89 kcal/Mol höher als die der C—C-Bindung, die 80 kcal/Mol beträgt [7]. Die Borsubstitution nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Ist die maximale Löslichkeit erreicht, scheidet sich das Bor als Carbid aus [18, 19].

3.2.2. Graphitstäbe. Wurde bisher das thermische Verhalten von Bor in Graphit ausschließlich an Preßlingen untersucht, so werden nachfolgend Ergebnisse diskutiert, die sich bei der Anregung von borhaltigen Graphit- und Kohlestäben ergaben. Das Ziel dieser Messungen war, den Einfluß der Dichte sowie des Graphitierungsgrades auf die Bordiffusion zu bestimmen.

Nach RÜSSMANN [25] haben selbst makroskopisch gut kristallisierte natürliche Graphite meist kein streng geordnetes Gitter, sondern können bereits Störungen im Packungsrhythmus der möglichen Netzlagen 00 , $1/3$, $2/3$, $2/3$, $1/3$ aufweisen, ohne daß sich davon der Netzebenenabstand ändert. Bei dem bisher verwendeten pulverförmigen Material (RW-A, ohne und mit Borverunreinigung) handelt es sich um einen gut kristallisierten Naturgraphit mit nur einer geringfügigen Lagenfehlordnung. Gegenüber

dem RW-A Pulver bestehen die stabförmigen Proben aus Elektrographit. Die Graphitstäbe RW III und RW IV zeigen ebenfalls eine gut ausgebildete kristalline Struktur. Allerdings sind hierbei neben leichter Lagenfehlordnung bereits geringfügige Störungen der Fernordnung sowie der basalen Abstände zu beobachten. Während diese Graphite auf einer Petrolkoks-Basis aufgebaut sind, besteht die Grundsubstanz des RW II-Probegutes aus Rußkoks, der sich nicht oder wenn überhaupt, dann nur in der a - und b -Richtung graphitieren läßt [1, 6]. RW II-Graphit ist also ein Gemenge von kristallinem Bindemittel und nicht-kristallinem Ruß. Deshalb treten bei diesem Graphittyp sehr große Störungen bei den einzelnen Gitterordnungen auf.

Zur Untersuchung der Bordiffusion in den stabförmigen Elektroden wurden plangeschliffene Stäbe der drei Qualitäten RW II, RW III, RW IV anodisch geschaltet und unterschiedliche Zeiten von 0, 10, 20, 60 und 120 sec im 10 A-Gleichstrombogen unter Argon vorgebrannt. Als Gegenelektroden wurden hierbei stets borfreie RWO-Stäbe eingesetzt. Anschließend wurden die gleichen Elektrodenpaare noch für weitere 20 sec im Ar-O₂-Gemisch (4:1; 0,5 l/min) im 10 A-Bogen abgebrannt und der verdampfte Borgehalt spektrographisch bestimmt. In Abb. 6 sind die ΔY -Werte gegen die Vorbrenndauer aufgezeichnet. Das Ergebnis zeigt deutlich sowohl den Einfluß des Graphitierungsgrades als auch der Dichte auf den Bortransport in Richtung zum Brennfleck. So wird bei der nicht vorgebrannten RW IV-Probe trotz gleicher Ausgangskonzentration während der 20 sec Brenndauer in Ar-O₂ ein wesentlich höherer ΔY -Wert erzielt als bei der vergleichbaren RW III-Elektrode. Der Grund ist hierbei in der größeren Dichte bei RW IV-Graphit zu suchen. Bei einer Vorbrenndauer von nur 20 s in Argon wird beim anschließenden Abbrand bei beiden Qualitäten ein Intensitätsminimum durchlaufen, d. h. das Bor aus der brennflächennahen Schicht ist bereits während der Vorbrennperiode verdampft. Zum Bortransport aus tieferen Anodenschichten sind dann längere Brennzeiten erforderlich.

Wie stark die Borwanderung in den Graphitanoden vom kristallinen Charakter des eingesetzten Materials abhängt, verdeutlicht das Ergebnis der Qualität RW II (Abb. 6). Hier steigt der während der 20 sec Abbrandperiode spektrographisch ermittelte Borgehalt fast linear mit der Dauer der Vorbrennperiode bis zu einer Gesamtzeit von 60 sec an, um dann steil abzufallen. Man kann annehmen, daß während der Glühdauer in Argon noch eine gewisse Gitterordnung in den Schichtebenen erfolgt, zumal hier die Temperatur der Elektroden wegen der geringen Wärmeleitfähigkeit höher ist als bei den anderen Graphiten. Diese Tatsache dürfte sich positiv auf die Bordiffusion auswirken. Erstreckt sich die Vorbrennperiode auf 60 sec und darüber hinaus, so wird auch hier das in Brennflechnähe angereicherte Bor verdampft. Eine Bestätigung dieser Vermutung liefert

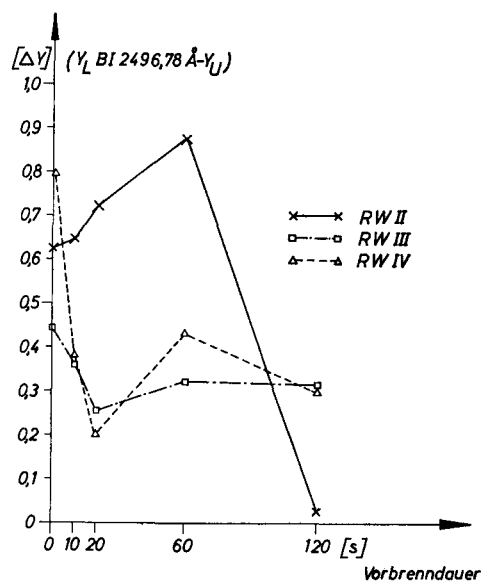


Abb. 6. Der Einfluß der Vorbrenndauer auf die spektrale Borintensität bei verschiedenen Graphiten. Anregung: 10 A-Gleichstrombogen; Vorbrenndauer: variabel, in Ar (0,5 l/min); Brenndauer: 20 sec, in Ar: O₂ = 4:1 (0,5 l/min)

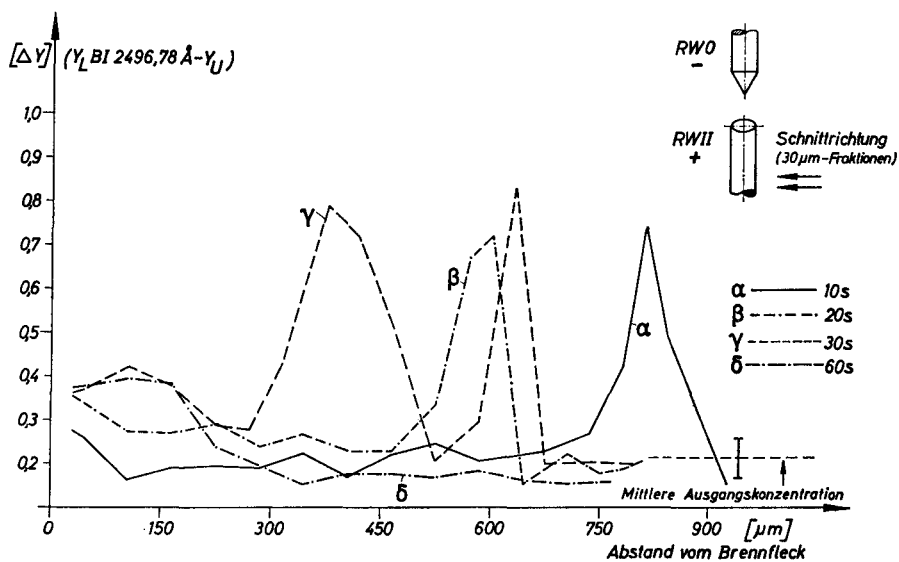


Abb. 7. Die Borverteilung in RW II-Stäben nach unterschiedlicher Brenndauer im 10 A-Gleichstrombogen. (Schnitte parallel zum Brennfleck.) Brenndauer: variabel; Arbeitsgas: Argon (0,5 l/min)

das Ergebnis der Borverteilung in RW II-Anoden, die verschieden lange unter Argon im Lichtbogen geglüht und anschließend vom Brennfleck ausgehend in Schnitte zerlegt wurden (Abb.7). Das Ergebnis zeigt das

lineare Fortschreiten der Borfront in Richtung zur heißen Zone mit der Glühdauer. Nach 60 sec hat das Konzentrationsmaximum bereits den Brennfleck erreicht und verdampft. Der Borgehalt in der 120 sec ge-
glühten Anode liegt nur geringfügig unter dem mittleren Ausgangswert, d.h. auch hier wird beim weiteren Abbrand noch Bor aus tieferen Elektrodenschichten nachgeliefert.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse der stabförmigen Proben, daß der Bortransport in den Graphitanoden besonders stark vom Graphitierungsgrad und damit von der Struktur des Elektrodenmaterials sowie von dessen Dichte beeinflusst wird. Auch in Spektralkohlen, in denen eine kristallographische Ordnung in der c -Achse so gut wie nicht vorhanden ist (RW II), läßt sich die Bordiffusion in Richtung zum Brennfleck verfolgen. Das legt die Vermutung nahe, daß der Bortransport in der a — b -Schichtebene, nicht aber in c -Richtung erfolgt. Neuere Untersuchungsdaten, über die an anderer Stelle berichtet wird, machen ebenfalls den Einfluß der Preßrichtung, also die Lage der Kristallite auf die Beweglichkeit des Bors in Graphitelektroden deutlich.

Zusammenfassung

In gasgekühlten Hochtemperaturreaktoren werden analog den Brennelementen auch Graphitelemente eingesetzt, die Borverbindungen als Absorbermaterialien bzw. als abbrennbare Gifte enthalten. Daraus ergibt sich die wichtige Frage nach der Stabilität dieser borhaltigen Substanzen in einer Graphitmatrix bei hohen Temperaturen.

Der hier vorliegende I. Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem thermischen Verhalten von gelöstem Bor bzw. Borcarbid in Graphit beim Erhitzen im Kohlelichtbogen. Aus emissionsspektroskopischen Messungen ergab sich, daß bei Anregung borhaltiger Graphitelektroden im Lichtbogen das Bor stets in Richtung zum Brennfleck, also zur heißen Zone diffundiert. Die Geschwindigkeit dieses Transporteffektes ist sowohl von der chemischen Bindung, in der die Borsubstanz vorliegt, als auch vom Graphitierungsgrad und der Dichte der Graphitmatrix abhängig. Auf Grund der Ergebnisse wird ein möglicher Diffusionsmechanismus vorgeschlagen.

In einer II. Mitteilung wird über die Verträglichkeit von borhaltigen coated particles, Metallboriden und boronated graphite mit Graphit berichtet.

Meiner Mitarbeiterin, Frau J. SCHMIDT, danke ich für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Untersuchungen.

Literatur

- [1] ARNOLD, R.: Z. Angew. Phys. 7, 453 (1955). — [2] BRAMMER, H. A., and J. JACOBSON: Physics and material problems of reactor control rods, p. 381, IAEA, Wien 1964. — [3] BROOKS, L.: US Patent 2734801, ang. 26. 5. 1947, ert.

14. 2. 1956, und DBP 1036233, ert. Juli 1966. — [4] CORNAULT, P., and H. DES-ROCHETTES: Proc. Conf. Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., p. 527, London 1958. — [5] FITZER, E., M. BEUTELL, E. NEDOPIL u. K. W. F. ETZEL: Atomkernenergie **4**, 476 (1959). — [6] FRANKLIN, R. E.: Acta Cryst. **4**, 253 (1951). — [7] GIMBLETT, F. G. R.: Inorganic polymer chemistry. London: Butterworths 1963. — [8] GLASER, F. W.: J. Metals **4**, 391 (1952). — [9] GLOCKLER, G.: J. Chem. Phys. **22**, 159 (1954). — [10] HENNIG, G.: J. Appl. Phys. Letters **4**, 52, 55 (1964). — [11] HENNIG, G.: J. Chem. Phys. **40**, 2877 (1964). — [12] HENNIG, G.: J. Chem. Phys. **42**, 1167 (1965). — [13] HOLDEN, A. N., E. W. HOYT, W. V. CUMMINGS, K. C. ANTONY u. D. L. ZIMMERMAN: Pulvermetallurgie in der Atomkern-technik, Proc. 4. Plansee Seminar, Reutte/Tirol, S. 615 (1962). — [14] HOLDEN, A. N., B. WEIDENBAUM, and C. F. LEITEN: Proc. 3. UN-Conf. Genf, paper 28/P/253 (1964). — [15] KANTER, M. A.: Phys. Rev. **107**, 655 (1957). — [16] KIEFFER, R., u. F. BENESOVSKY: Hartstoffe. Wien: Springer 1963. — [17] KISLYI, P. S., u. G. V. SAMSONOV: Fizika Tverdogo Tela **2**, 1729 (1960). — [18] NICKEL, H.: diese Z. **198**, 55 (1963). — [19] NICKEL, H.: Spectrochim. Acta **21**, 363 (1965). — [20] NICKEL, H.: Reinstoffe in Wissenschaft und Technik, II. Internat. Symposium in Dresden (28. 9. bis 2. 10. 1965), Bd. 1. Berlin: Akad. Verlag (im Druck). — [21] NICKEL, H.: diese Z. **209**, 243 (1965). — [22] NICKEL, H.: Spectrochim. Acta **21**, 2031 (1965). — [23] ODENING, C. A., and P. C. BOWMAN: Proc. Conf. Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., p. 537, London 1958. — [24] Ringsdorff-Werke GmbH, Bad Godesberg-Mehlem: Katalog über Spektralkohlen (Ausgabe 1963). — [25] RÜSSMANN, H. H.: Mittlg. a. d. Pf. d. Ringsdorff-Werke, Sonderheft (1958). — [26] SAMSONOV, G. V., L. YA. MARKOVSKIĬ, A. F. ZHIGACH, and M. G. VALYASHKO: Boron, its compounds and alloys, AEC-tr. 5032 (Book 1 and 2) (1962). — [27] SCHÖNTAG, A.: Mikrochim. Acta **43**, 376 (1955). — [28] SOULE, D. E.: Proc. Conf. Carbon 5th, Vol. 1, p. 13, Univ. Park, Penna 1961. — [29] SOULE, D. E., J. W. McCLURE, and L. B. SMITH: Phys. Rev. **134**, A453 (1964). — [30] THORN, R. J., and G. H. WINSLOW: J. Chem. Phys. **26**, 186 (1957). — [31] TUCKER, C. W., jr., and P. SENIO: Acta Cryst. **8**, 371 (1955). — [32] TURNBULL, J. A., M. S. STAGG, and W. T. EELES: Carbon **3**, 387 (1966). — [33] VALOVAGE, W. D.: Report KAPL-1403 (1955). — [34] Westinghouse Report-WAPD-MRP-95 (1961). — [35] WILLIAMSON, J. E., and D. L. ZIMMERMAN: Report APED-4426 (1963). — [36] ZAGYANSKIĬ, I. L., u. G. V. SAMSONOV: Sovetskoe Avt. Svidetel'stvo No. 94258 (1958).

Dr. H. NICKEL

Kernforschungsanlage Jülich, Institut für Reaktorwerkstoffe
517 Jülich, Kernforschungsgelände